

PCT/JP 03/01940

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

21.02.03.

REC'D 14 MAR 2003

WIPO

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2002年 2月22日

出 願 番 号
Application Number:

特願2002-046122

[ST.10/C]:

[JP 2002-046122]

出 願 人
Applicant(s):

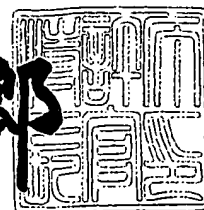
花王株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2002年11月 8日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2002-3088084

【書類名】 特許願

【整理番号】 102K0030

【提出日】 平成14年 2月22日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C11D 3/37

【発明者】

 【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内

 【氏名】 相原 伸

【発明者】

 【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内

 【氏名】 小松 洋介

【発明者】

 【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内

 【氏名】 佃 一訓

【発明者】

 【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内

 【氏名】 宮永 清一

【発明者】

 【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内

 【氏名】 芝 健一

【特許出願人】

 【識別番号】 000000918

 【氏名又は名称】 花王株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100063897

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 古谷 馨

 【電話番号】 03(3663)7808

【選任した代理人】

【識別番号】 100076680

【弁理士】

【氏名又は名称】 溝部 孝彦

【選任した代理人】

【識別番号】 100087642

【弁理士】

【氏名又は名称】 古谷 聡

【選任した代理人】

【識別番号】 100091845

【弁理士】

【氏名又は名称】 持田 信二

【選任した代理人】

【識別番号】 100098408

【弁理士】

【氏名又は名称】 義経 和昌

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010685

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

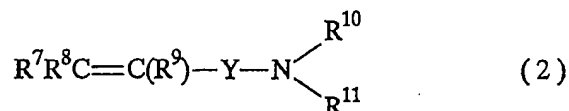
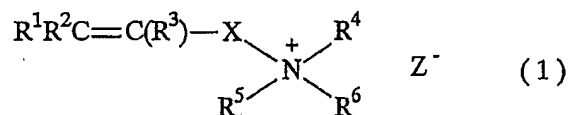
【発明の名称】 硬表面用防汚洗浄剤

【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子中に、アミノ基及び4級アンモニウム基から選ばれる基を1種以上有するモノマー単位Aと、 $-\text{SO}_2-$ で表されるモノマー単位Bとを有し、モノマー単位Aを全モノマー単位に対して10～99モル%含み、且つモノマー単位B/モノマー単位Aのモル比が0.01～1である重合体を含有する硬表面用防汚洗浄剤。

【請求項2】 モノマー単位Aが、下記一般式(1)で表される化合物及び/又は一般式(2)で表される化合物に由来する請求項1記載の硬質表面用防汚洗浄剤。

【化1】



【式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^7 、 R^8 、 R^9 は、それぞれ独立して、水素原子、水酸基又は炭素数1～3のアルキル基である。 X 、 Y は、それぞれ独立して、炭素数1～12のアルキレン基、 $-\text{COOR}^{12}-$ 、 $-\text{CONHR}^{12}-$ 、 $-\text{OCOR}^{12}-$ 、 $-\text{R}^{13}-\text{OCO}-\text{R}^{12}-$ から選ばれる基である。ここで R^{12} 、 R^{13} は、それぞれ独立して、炭素数1～5のアルキレン基である。 R^4 は炭素数1～3のアルキル基もしくはヒドロキシアルキル基又は $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{C}(\text{R}^3)-\text{X}-$ である。 R^5 は炭素数1～3のアルキル基、ヒドロキシアルキル基、ベンジル基であり、 R^6 はヒドロキシ基、カルボキシル基、スルホン酸基、硫酸エステル基で置換されていてもよい炭素数1～10のアルキル基、又はベンジル基であり、 R^6 がアルキル基、ヒドロキシアルキル基、又はベンジル基の場合は、 Z^- は陰イオンを示す。

R^6 がカルボキシル基、スルホン酸基、硫酸エステル基を含む場合、 Z^- は存在せず、 R^6 中のこれらの基は陰イオンとなる。 R^{10} は水素原子、炭素数1～3のアルキル基もしくはヒドロキシアルキル基又は $R^7R^8C=C(R^9)-Y-$ である。 R^{11} は水素原子、炭素数1～3のアルキル基もしくはヒドロキシアルキル基である。]

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、汚れの除去と同時に汚れの付着を防止、もしくは付着した汚れを容易に除去することを可能にするものであり、特に住居内全般、特に台所や浴室、トイレ、洗面台などの、壁や床、器具、機器など、中でも特にトイレや洗面台、流しなどの水回りで使用した際に、汚れの除去と付着防止や易洗浄を可能にする硬表面用防汚洗浄剤に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

生活場面では様々な場所で汚れが発生する。それらの汚れを除去するために各種の洗浄剤が開発され、その洗浄力を強化すべく検討がなされてきた。しかしながら、清掃回数の低減等、汚れを除去するための手間を軽減させるには必ずしも至っておらず、防汚効果を有する洗浄剤の開発が望まれている。

【0003】

特開2001-181353号公報、特開2001-271094号公報、特開2001-181601号公報には両性型高分子化合物を用いた硬表面用防汚洗浄剤が開示されている。特開平9-169995号公報には、特定の陽イオン性高分子化合物を用いたトイレ用防汚洗浄剤が開示されている。また、特開平7-102299号公報には塩化ジメチルジアリルアンモニウムとアクリルアミドの共重合体を含むトイレ用洗浄剤が開示されている。しかしながら、これら技術では防汚効果はある程度得られるものの満足できるレベルではなく、しかも、鉄やステンレスなどの金属表面に使用した場合、錆が生じるという問題があり、これらを解決する方法が求められている。

【0004】

一方、特公昭51-18280号公報には分子中に $-SO_2-$ をモノマー単位として含有する高分子化合物が、塗料や接着剤として有用であることが開示されている。また、特公昭53-10539号公報には $-SO_2-$ をモノマー単位として含有する高分子化合物が金属の腐食抑制剤として有用であることが開示されている。しかしながら、これら公報には防汚効果については何ら示唆するものではなく、また、これら公報の実施例に記載の高分子化合物を用いても満足できる防汚効果を得ることができない。

【0005】

従って、本発明の課題は防汚効果に優れ、しかも金属材料の腐食性に対して全く問題のない硬表面用防汚洗浄剤を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明は、分子中に、アミノ基及び4級アンモニウム基から選ばれる基を1種以上有するモノマー単位Aと、 $-SO_2-$ で表されるモノマー単位Bとを有し、モノマー単位Aを全モノマー単位に対して10～99モル%含み、且つモノマー単位B/モノマー単位Aのモル比が0.01～1である重合体〔以下、(a)成分という〕を含有する硬表面用防汚洗浄剤を提供する。

【0007】

【発明の実施の形態】

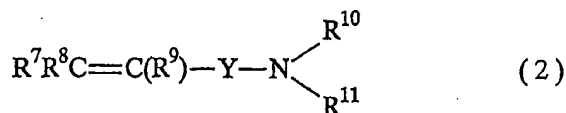
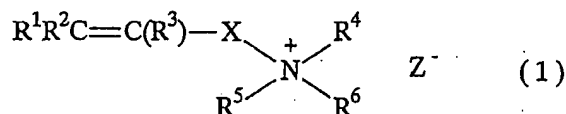
(a)成分において、モノマー単位B/モノマー単位Aのモル比は、0.01～1であり、好ましくは0.03～0.75、特に好ましくは0.05～0.5である。

【0008】

モノマー単位Aを構成するために用いられるモノマーとしては、下記一般式(1)の化合物及び一般式(2)の化合物から選ばれる1種以上が好適である。

【0009】

【化2】



【0010】

〔式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^7 、 R^8 、 R^9 は、それぞれ独立して、水素原子、水酸基又は炭素数1～3のアルキル基である。 X 、 Y は、それぞれ独立して、炭素数1～12のアルキレン基、 $-\text{COOR}^{12}-$ 、 $-\text{CONHR}^{12}-$ 、 $-\text{OCOR}^{12}-$ 、 $-\text{R}^{13}-\text{OCO}-\text{R}^{12}-$ から選ばれる基である。ここで R^{12} 、 R^{13} は、それぞれ独立して、炭素数1～5のアルキレン基である。 R^4 は炭素数1～3のアルキル基もしくはヒドロキシアルキル基又は $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{C}(\text{R}^3)-\text{X}-$ である。 R^5 は炭素数1～3のアルキル基、ヒドロキシアルキル基、ベンジル基であり、 R^6 はヒドロキシ基、カルボキシル基、スルホン酸基、硫酸エステル基で置換されていてもよい炭素数1～10のアルキル基、又はベンジル基であり、 R^6 がアルキル基、ヒドロキシアルキル基、又はベンジル基の場合は、 Z^- は陰イオンを示す。 R^6 がカルボキシル基、スルホン酸基、硫酸エステル基を含む場合、 Z^- は存在せず、 R^6 中のこれらの基は陰イオンとなる。 Z^- の陰イオンとしては、ハロゲンイオン、硫酸イオン、炭素数1～3のアルキル硫酸エステルイオン、炭素数1～3のアルキル基で置換されていてもよい芳香族スルホン酸イオン、ヒドロキシイオンを挙げることができる。 R^{10} は水素原子、炭素数1～3のアルキル基もしくはヒドロキシアルキル基又は $\text{R}^7\text{R}^8\text{C}=\text{C}(\text{R}^9)-\text{Y}-$ である。 R^{11} は水素原子、炭素数1～3のアルキル基もしくはヒドロキシアルキル基である。〕。

【0011】

一般式(1)の化合物として具体的に好ましいものはアクリロイル(又はメタクリロイル)アミノアルキル(炭素数1～5)-N, N, N-トリアルキル(炭

素数1～3) 4級アンモニウム塩、アクリロイル (又はメタクリロイル) オキシアルキル (炭素数1～5) -N, N, N-トリアルキル (炭素数1～3) 4級アンモニウム塩、N-(ω -アルケニル (炭素数2～10)) -N, N, N-トリアルキル (炭素数1～3) 4級アンモニウム塩、N, N-ジ(ω -アルケニル (炭素数2～10)) -N, N-ジアルキル (炭素数1～3) 4級アンモニウム塩が好適であり、特にジアリルジメチルアンモニウム塩が良好である。

【0012】

一般式(2)の化合物として具体的に好ましいものはアクリロイル (又はメタクリロイル) アミノアルキル (炭素数1～5) -N, N-ジアルキル (炭素数1～3) アミン、アクリロイル (又はメタクリロイル) オキシアルキル (炭素数1～5) -N, N-ジアルキル (炭素数1～3) アミン、N-(ω -アルケニル (炭素数2～10)) -N, N-ジアルキル (炭素数1～3) アミン、N, N-ジ(ω -アルケニル (炭素数2～10)) -N-アルキル (炭素数1～3) アミン、アリルアミン、ジアリルメチルアミン、ジアリルアミンが好適であり、特にジアリルメチルアミン塩、アリルアミン、ジアリルメチルアミン、ジアリルアミン、アクリロイル (又はメタクリロイル) アミノプロピル-N, N-ジメチルアミン、アクリロイル (又はメタクリロイル) オキシエチル-N, N-ジメチルアミンが良好である。モノマー単位Aは全モノマー単位に対して10～99モル%の割合で含まれる。好ましくは20～99モル%、より好ましくは30～90モル%で割合で含まれる。

【0013】

(a) 成分の重合体においてモノマー単位Bは $-SO_2-$ であり、このようなモノマー単位を重合体に導入する方法としては、所定量の SO_2 ガスを一般式(1)の化合物及び/又は一般式(2)の化合物を含有する溶液に吹き込み、過酸化ベンゾイル、 t -ブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、ジラウロイルペルオキシド、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレルニトリロ、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)、 t -ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、過酢酸、過安息香酸、過硫酸塩、

過酸化水素から選ばれる重合開始剤を用いて重合することで得られる。重合時には溶媒を用いることができ、具体的には水、メタノール、エタノール、プロパノールから選ばれるアルコール類、アセトン、メチルエチルケトンから選ばれるケトン類、ジメチルスルホキサイド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルイミダゾリジノン、アセトニトリル、プロピオニトリル、トルエン、キシレン、ヘキサンを用いることが可能である。重合温度は溶媒や開始剤の組み合わせにより異なり、好ましくは $-20 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-10 \sim 100^{\circ}\text{C}$ である。また、本発明では光や放射線によっても重合することが可能であり、特に $300 \sim 450 \text{ nm}$ の波長の光を照射することで効率良く重合することができる。

【0014】

本発明では、さらに防汚効果を向上させる目的から、(a)成分が、下記(i)～(iv)から選ばれるモノマーに由来するモノマー単位Cを含有することが好適である。

【0015】

(i) アクリル酸又はその塩、メタクリル酸又はその塩、マレイン酸又はその塩、無水マレイン酸、スチレンスルホン酸塩、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸塩、アリルスルホン酸塩、ビニルスルホン酸塩、メタリルスルホン酸塩、スルホプロピルメタクリレート、リン酸モノ- ω -メタクリロイルオキシアルキル(炭素数1～12)。

【0016】

(ii) アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノプロピルアクリル酸(又はメタクリル酸)アミド、N, N-ジメチルアクリル(又はメタクリル)アミド、N, N-ジメチルアミノエチルアクリル酸(又はメタクリル酸)アミド、N, N-ジメチルアミノメチルアクリル酸(又はメタクリル酸)アミド、N-ビニル-2-カプロラクタム、N-ビニル-2-ピロリドンから選ばれるアミド基含有化合物

(iii) アクリル酸(又はメタクリル酸)アルキル(炭素数1～5)、アクリル酸(又はメタクリル酸)2-ヒドロキシエチル、アクリル酸(又はメタクリル酸)

) -N, N-ジメチルアミノアルキル (炭素数 1~5)、酢酸ビニルから選ばれるエステル基含有化合物

(iv) エチレン、プロピレン、N-ブチレン、イソブチレン、N-ペンテン、イソブレン、2-メチル-1-ブテン、N-ヘキセン、2-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、2-エチル-1-ブテン、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレンから選ばれるオレフィン系化合物。

【0017】

これらの中でも特に防汚効果の点から (i) 又は (ii) のモノマー由来のモノマー単位が好ましく、中でも (i) のモノマー由来のモノマー単位が最も好ましく、これらの中でもアクリル酸またはそのナトリウム塩もしくはカリウム塩、メタクリル酸またはそのナトリウム塩もしくはカリウム塩、マレイン酸またはそのナトリウム塩もしくはカリウム塩が好ましい。ここで (i) のモノマー由来のモノマー単位の対イオンは、含有する重合体のカチオン基部分であっても良い。

【0018】

(a) 成分がモノマー単位Cを有する場合、モノマー単位C/モノマー単位Aのモル比は、防汚効果の点から、0.05~1、更には0.1~0.75、特に0.2~0.5が好ましい。

【0019】

本発明の重合体は重量平均分子量が好ましくは1,000~6,000,000、より好ましくは1,000~500,000、さらに好ましくは1,000~100,000、特に好ましくは5,000~60,000であり、この重量平均分子量はアセトニトリルと水の混合溶媒 (リン酸緩衝液) を展開溶媒とし、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーでポリエチレングリコールを標準物質として求めたものである。

【0020】

本発明で用いる (a) 成分の重合体は、モノマー単位A、モノマー単位B及び好ましくはモノマー単位Cが、重合体中の主鎖または側鎖のいずれに存在していても構わない。これらはランダム重合したもの、ブロック重合したものでも、グ

ラフト重合したものなどでも構わない。本発明ではモノマー単位A、モノマー単位B及びモノマー単位Cのみから構成される重合体を用いることが最も好ましい。

【0021】

(a)成分は、本発明の硬質表面用防汚洗浄剤中に好ましくは0.01～35質量%、より好ましくは0.02～25質量%含有され、トリガーやエアゾールなどの噴霧装置で噴霧する方法や、塗布するような方法にて対象の硬質表面を洗浄するような場合は、(a)成分の濃度は0.01～10質量%、より好ましくは0.02～5質量%、更に好ましくは0.05～2質量%である。一方、トイレタンク内の水を利用した洗浄方法において、タンク内または任意の給水経路に装置を設けることでタンク内の水に適量の洗浄液を投与することができるトイレ用オートクリーナーに用いる場合は、2～35質量%、より好ましくは3～25質量%、更に好ましくは4～15質量%含有される。なおタンク内の(a)成分の濃度は0.05～15ppm(質量比、以下同様)が好ましく、さらに0.1～10ppmが好ましい。

【0022】

本発明の防汚洗浄剤の20℃におけるpHは、好ましくは2～12、より好ましくは3～11、特に好ましくは5～8が防汚洗浄効果の点から好適である。pH調節剤としては塩酸や硫酸など無機酸や、クエン酸、コハク酸、リンゴ酸、フマル酸、酒石酸、マロン酸、マレイン酸などの有機酸などの酸剤や、水酸化ナトリウムや水酸化カリウム、アンモニアやその誘導体、モノエタノールアミンやジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアミン塩など、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ剤を、単独もしくは複合して用いても構わない。また、これらの酸剤とアルカリ剤を組み合わせる緩衝剤系として用いても構わない。

【0023】

本発明の硬質表面用防汚洗浄剤には、防汚洗浄効果を高める目的や、使用時の洗浄効果感や付着性を高めるための起泡性を付与する目的から界面活性剤(以下(b)成分という)を含有することが好ましい。界面活性剤としては、陰イオン

界面活性剤、非イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、両性界面活性剤から選ばれる1種以上が好ましい。

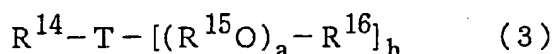
【0024】

陰イオン界面活性剤としてはアルキル基の炭素数8～18のアルキルベンゼンスルホン酸塩、アルカンスルホン酸塩、 α オレフィンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレン（平均付加モル数1～10）アルキルエーテル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレン（平均付加モル数1～10）アルキルエーテル酢酸塩等を挙げることができ、中でも、アルキル基の炭素数10～15のアルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル基の炭素数8～14アルキル硫酸エステル塩、アルキル基の炭素数10～14のポリオキシエチレン（平均付加モル数1～5）アルキルエーテル硫酸塩が好ましい。また塩としてはナトリウム塩またはカリウム塩が好ましい。

【0025】

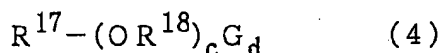
非イオン界面活性剤としては下記一般式（3）の化合物及び／又は一般式（4）の化合物が防汚洗浄効果の点から好ましい。

【0026】



〔式中、 R^{14} は、炭素数8～20、好ましくは10～18のアルキル基又はアルケニル基であり、 R^{15} は炭素数2又は3のアルキレン基であり、好ましくはエチレン基である。 R^{16} は、炭素数1～3のアルキル基、又は水素原子である。 a は1～100、好ましくは3～80、より好ましくは5～40、特に好ましくは5～20の数を示す。 T は $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-CON-$ 又は $-N-$ であり、 T が $-O-$ 又は $-COO-$ の場合は b は1であり、 T が $-CON-$ 又は $-N-$ の場合は b は1又は2である〕。

【0027】

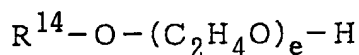


〔式中、 R^{17} は直鎖の炭素数8～16、好ましくは10～16、特に好ましくは10～14のアルキル基、 R^{18} は炭素数2～4のアルキレン基、好ましくはエチレン基又はプロピレン基、特にエチレン基であり、 G は還元糖に由来する残基、

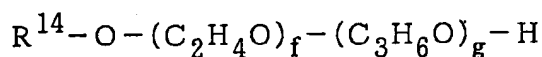
cは平均値0～6の数、dは平均値1～10、好ましくは1～5、特に好ましくは1～2の数を示す。】。

【0028】

一般式(3)の化合物の具体例として以下の化合物を挙げることができる。



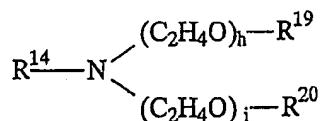
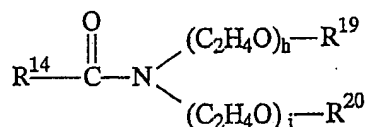
【式中、 R^{14} は前記の意味を示す。eは1～100、好ましくは5～20の数である。】



【式中、 R^{14} は前記の意味を示す。f及びgはそれぞれ独立に1～20、好ましくは1～10の数であり、EOとプロピレンオキシドはランダムあるいはブロック付加体であってもよい。】

【0029】

【化3】



【0030】

【式中、 R^{14} は前記の意味を示す。h及びiはそれぞれ独立に0～40、好ましくは0～20の数であり、h+iは1～20、好ましくは1～15の数である。 R^{19} 、 R^{20} はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～3のアルキル基である。】

【0031】

一般式(4)の化合物において、Gは還元糖に由来する残基であり、原料の還元糖としては、アルドースとケトースの何れであっても良く、また、炭素数が3

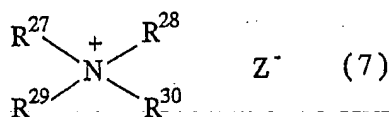
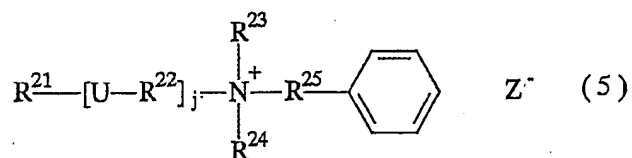
～6個のトリオース、テトロース、ペントース、ヘキソースを挙げることができる。アルドースとして具体的にはアピオース、アラビノース、ガラクトース、グルコース、リキソース、マンノース、ガロース、アルドース、イドース、タロース、キシロースを挙げることができ、ケトースとしてはフラクトースを挙げることができる。本発明ではこれらの中でも特に炭素数5又は6のアルドペントースあるいはアルドヘキソースが好ましく中でもグルコースが最も好ましい。

【0032】

陽イオン界面活性剤としては下記一般式(5)～一般式(7)の化合物が防汚効果の点から好ましい。

【0033】

【化4】

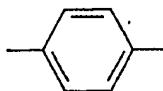


【0034】

[式中、 R^{21} は5～18、好ましくは6～14、特に好ましくは8～12のアルキル基、又はアルケニル基、好ましくはアルキル基であり、 R^{23} 、 R^{24} は炭素数1～3のアルキル基又はヒドロキシアルキル基である。Uは $-\text{COO}-$ 、 $\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、

【0035】

【化 5】



【0 0 3 6】

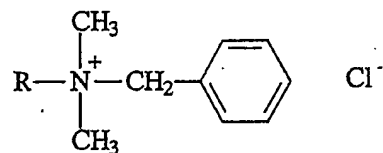
である。j は 0 又は 1 の数である。R²² は、炭素数 1 ～ 6 のアルキレン基、又は $-(O-R^{31})_k-$ である。ここで R³¹ はエチレン基もしくはプロピレン基、好ましくはエチレン基であり、k は 1 ～ 10、好ましくは 1 ～ 5 の数である。R²⁵ は炭素数 1 ～ 5、好ましくは 1 ～ 3 のアルキレン基である。R²⁶ は炭素数 8 ～ 16 のアルキル基である。また、R²⁷、R²⁸、R²⁹、R³⁰ はこれらの内 2 つ以上（好ましくは 2 つ）は炭素数 8 ～ 18、好ましくは 8 ～ 12 のアルキル基であり、残りが炭素数 1 ～ 3 のアルキル基又はヒドロキシアルキル基である。さらに Z⁻ は陰イオン基、好ましくはハロゲンイオン又は炭素数 1 ～ 3 のアルキル硫酸イオンである。】。

【0 0 3 7】

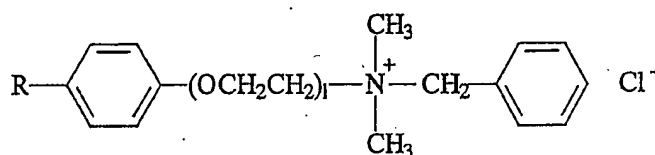
本発明の最も好ましい陽イオン界面活性剤としては下記のことを挙げる事ができる。

【0 0 3 8】

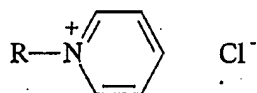
【化 6】



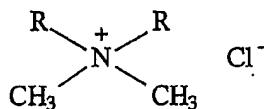
〔Rは炭素数8～18、好ましくは8～14のアルキル基〕



〔Rは分岐していてもよい炭素数6～10のアルキル基、
lは1～5の数〕



〔Rは炭素数8～12のアルキル基〕



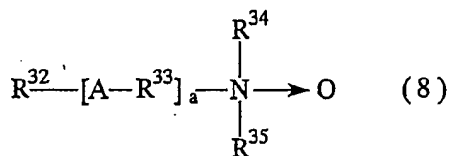
〔Rはそれぞれ独立して、炭素数8～12のアルキル基〕

【0039】

両性界面活性剤としては下記一般式（8）の化合物、及び一般式（9）の化合物が好ましい。

【0040】

【化7】

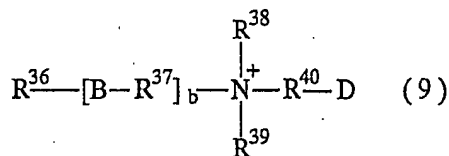


【0041】

[式中、 R^{32} は炭素数8～16、好ましくは10～16、特に好ましくは10～14の直鎖アルキル基又はアルケニル基であり、 R^{34} 、 R^{35} は炭素数1～3のアルキル基又はヒドロキシアルキル基である。 R^{33} は炭素数1～5、好ましくは2又は3のアルキレン基である。Aは $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{O}-$ から選ばれる基であり、aは0又は1、好ましくは1の数である。]

【0042】

【化8】



【0043】

[式中、 R^{36} は炭素数9～23、好ましくは9～17、特に好ましくは10～16のアルキル基又はアルケニル基であり、 R^{37} は炭素数1～6、好ましくは1～4、特に好ましくは2又は3のアルキレン基である。Bは $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{O}-$ から選ばれる基であり、bは0又は1、好ましくは0である。 R^{38} 、 R^{39} は、それぞれ独立して、炭素数1～3のアルキル基又はヒドロキシアルキル基、好ましくはメチル基、エチル基又はヒドロキシエチル基であり、 R^{40} はヒドロキシ基で置換していてもよい炭素数1～5、好ましくは1～3のアルキレン基である。Dは $-\text{COO}^-$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{OSO}_3^-$

から選ばれる基であり、特に $-\text{SO}_3^-$ が目的の粘度に調整するために、 $-\text{COO}^-$ が起泡性の点で良好である。】。

【0044】

本発明では、防汚効果の点から非イオン界面活性剤及び陽イオン界面活性剤が好ましく、特に一般式(3)の化合物及び一般式(4)の化合物から選ばれる非イオン界面活性剤、一般式(5)の化合物から選ばれる陽イオン界面活性剤が好ましく、さらに一般式(4)の化合物から選ばれる非イオン界面活性剤、一般式(5)の化合物から選ばれる陽イオン界面活性剤が好ましい。

【0045】

使用時の洗浄効果感や付着性を高めるための起泡性を付与するためには、非イオン界面活性剤及び両性界面活性剤が好ましく、特に一般式(3)の化合物及び一般式(4)の化合物から選ばれる非イオン界面活性剤、一般式(8)の化合物及び一般式(9)の化合物から選ばれる両性界面活性剤が好ましく、さらに一般式(4)の化合物から選ばれる非イオン界面活性剤、一般式(9)の化合物から選ばれる両性界面活性剤が好ましい。

【0046】

(b)成分は本発明の硬質表面用防汚洗浄剤中に、好ましくは0.001~50質量%、特に好ましくは0.005~30質量%、さらに好ましくは0.01~25質量%含有されることが好適であり、トリガーやエアゾールなどの噴霧装置で噴霧する方法や、塗布するような方法にて対象の硬質表面を洗浄するような場合は、(b)成分の濃度は0.001~10質量%、より好ましくは0.005~5質量%、さらに好ましくは0.01~3質量%であり、一方、トイレタンク内の水を利用した洗浄方法において、タンク内または任意の給水経路に装置を設けることでタンク内の水に適量の洗浄液を投与することができるトイレ用オートクリーナーに用いる場合は、0.1~50質量%、より好ましくは1~30質量%、更に好ましくは5~25質量%含有される。なおタンク内の(b)成分の濃度は0.01~20ppmが好ましく、特に0.1~10ppmが好ましい。

【0047】

本発明で(b)成分として陰イオン界面活性剤を用いる場合、防汚効果を低下

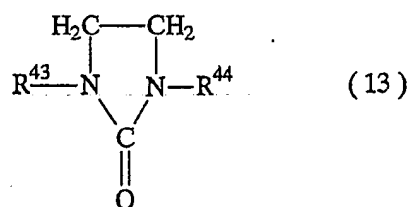
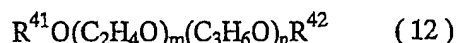
させる場合があるため、陰イオン界面活性剤の含有量を（b）成分の全量に対して75質量%以下、好ましくは50質量%以下、より好ましくは30質量%以下であることが、防汚効果の点から好ましい。特に、一般式（5）～（7）で示される陽イオン界面活性剤と陰イオン界面活性剤を併用する場合、陽イオン界面活性剤の質量1に対して陰イオン界面活性剤の割合は質量比で1未満、特に0.75未満であることが好ましい。

【0048】

本発明では、任意成分の成分として、有機汚れに対する洗浄力向上の目的や貯蔵時の安定性の目的で水溶性溶剤〔以下（c）成分とする〕を配合することが好ましく、〔1〕炭素数1～5の1価アルコール、〔2〕炭素数4～12の多価アルコール、〔3〕下記の一般式（12）で表される化合物、〔4〕下記の一般式（13）で表される化合物及び〔5〕下記の一般式（14）で表される化合物から選ばれる一種以上が好ましい。

【0049】

【化9】



【0050】

〔式中、 R^{41} 及び R^{42} は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～8のアルキル基、フェニル基又はベンジル基を示すが、 R^{41} 及び R^{42} の双方が水素原子となる場合を除く。 m は0～10の数を、 n は0～10の数を示すが、 m 及び n の双

方が0である場合を除く。 R^{43} 及び R^{44} は炭素数1～3のアルキル基を示す。 R^{45} は炭素数1～8のアルキル基を示す。】。

【0051】

【1】の炭素数2～5の1価アルコールとしては、一般的にエタノール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコールが挙げられる。これらの低級アルコールを配合することにより低温における系の安定性を更に向上させることができる。

【0052】

【2】の炭素数4～12の多価アルコールとしては、イソプレングリコール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリンの他、アルキル基の炭素数が3～8のモノアルキルグリセリルエーテル等が挙げられる。

【0053】

【3】の化合物は、一般式(12)において、 R^{41} 、 R^{42} がアルキル基である場合の炭素数は1～4が特に好ましい。また、一般式(12)中、EO及びPOの平均付加モル数のs及びtは、それぞれ0～10の数であるが、EOとPOの付加順序は特に限定されず、ランダム付加したものであってもよい。【3】の化合物の具体例としては、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ポリオキシエチレン(平均付加モル数=2～3)ポリオキシプロピレン(平均付加モル数=2～3)グリコールジメチルエーテル、ポリオキシエチレン(平均付加モル数=1～4)グリコールフェニルエーテル、フェニルカルビトール、フェニルセロソルブ、ベンジルカルビトール等が挙げられる。このうち、洗浄力及び使用感の点から、プロピレングリコールモノメチルエーテ

ル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ポリオキシエチレン（平均付加モル数＝1～4）グリコールフェニルエーテルが好ましい。

【0054】

また、[4]の化合物としては、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジエチル-2-イミダゾリジノンが好適なものとして例示され、[5]の化合物としては3-メトキシ-3-メチルブタノール、3-エトキシ-3-メチルブタノール等が好ましい。

【0055】

これらのなかでも基材に対する損傷性の点から[1]、[2]及び[3]の化合物から選ばれる水溶性溶剤が好ましく、特にエタノール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、イソプレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル及びアルキル基の炭素数が3～8のモノアルキルグリセリルエーテルから選ばれる水溶性溶剤が好ましく、さらにエタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ペンチルグリセリルエーテル、オクチルグリセリルエーテルから選ばれる水溶性溶剤が好ましい。

【0056】

(c)成分は本発明の硬質表面用防汚洗浄剤中に好ましくは0.1～50質量%、更に好ましくは0.5～30質量%含有され、トリガーやエアゾールなどの噴霧装置で噴霧する方法や、塗布するような方法にて対象の硬質表面を洗浄するような場合は、(c)成分の濃度は0.1～20質量%、より好ましくは0.5～10質量%、特に好ましくは0.5～7質量%であり、一方、トイレタンク内の水を利用した洗浄方法において、タンク内または任意の給水経路に装置を設けることでタンク内の水に適量の洗浄液を投与することができるトイレ用オートクリーナーに用いる場合は、1～50質量%、より好ましくは3～40質量%、更に好ましくは5～30質量%含有される。なおトイレのタンク内の(c)成分の

濃度は0.01~20ppmが好ましく、さらに0.1~10ppmが好ましい。

【0057】

本発明では無機汚れを溶解し、洗浄力を向上させる目的や防汚効果をさらに向上する目的で、さらに(d)成分として、キレート剤を配合することが好ましい。キレート剤としては(d1)トリポリリン酸、ピロリン酸、オルソリン酸、ヘキサメタリン酸及びこれらのアルカリ金属塩、(d2)エチレンジアミン四酢酸、ヒドロキシイミノ二酢酸、ジヒドロキシエチルグリシン、ニトリロ三酢酸、ヒドロキシエチレンジアミン三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、トリエチレントトラミン六酢酸及びこれらのアルカリ金属塩もしくはアルカリ土類金属塩、(d3)アミノトリメチレンホスホン酸、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸、エチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸、ジエチレントリアミンペンタメチレンホスホン酸、アミノトリメチレンホスホン酸、及びこれらのアルカリ金属塩もしくはアルカリ土類金属塩、(d4)アクリル酸及びメタクリル酸から選ばれるモノマーの単一重合体又は共重合体、アクリル酸-マレイン酸共重合体、ポリ α -ヒドロキシアクリル酸及びこれらのアルカリ金属塩、(d5)クエン酸、コハク酸、リンゴ酸、フマル酸、酒石酸、マロン酸、マレイン酸から選ばれる多価カルボン酸及びそれらのアルカリ金属塩から選ばれる1種以上、(d6)アルキルグリシン-N,N-ジ酢酸、アスパラギン酸-N,N-ジ酢酸、セリン-N,N-ジ酢酸、グルタミン酸二酢酸、エチレンジアミンジコハク酸又はこれらの塩が好ましく、特に(d2)、(d3)、(d5)の化合物が好ましい。

【0058】

(d)成分は本発明の硬質表面用防汚洗浄剤中に好ましくは0.1~20質量%含有され、トリガーやエアゾールなどの噴霧装置で噴霧する方法や、塗布するような方法にて対象の硬質表面を洗浄するような場合は、(d)成分の濃度は好ましくは0.1~10質量%、より好ましくは0.3~7質量%であり、一方、トイレタンク内の水を利用した洗浄方法において、タンク内または任意の給水経路に装置を設けることでタンク内の水に適量の洗浄液を投与することができる。

イレ用オートクリーナーに用いる場合は、好ましくは0.1～20質量%、より好ましくは0.1～10質量%含有される。なおトイレのタンク内の(d)成分の濃度は0.01～20ppmが好ましい。

【0059】

本発明の硬質表面用防汚洗浄剤は、貯蔵安定性を向上させる目的や使用時の起泡性を高める目的でハイドロトロブ剤を含有することができる。具体的に好ましい化合物としては炭素数1～3のアルキル基が1～3個置換したベンゼンスルホン酸又はその塩を挙げることができる。より具体的に好ましい例としては、p-トルエンスルホン酸、m-キシレンスルホン酸、p-クメンスルホン酸、エチルベンゼンスルホン酸であり、塩を用いる場合にはナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩が良好である。これらの含有量は、本発明の硬質表面用防汚洗浄剤中好ましくは0.1～10質量%、より好ましくは0.1～5質量%、特に好ましくは0.1～3質量%が好適である。

【0060】

本発明では使用時の付着性を持たせ使いやすさ向上の目的で、水溶性高分子の1種以上を添加することが出来る。水溶性高分子としては特に限定されるものではないが、特開平8-209194号公報6頁10欄～7頁11欄に記載の水溶性高分子から選ばれる1種以上が好ましい。

【0061】

本発明の硬表面用防汚洗浄剤には、上記成分の他に、本発明の効果を損なわない範囲で通常の洗浄剤に配合されている添加剤、例えば香料、抗菌剤、粘度調整剤、顔料、染料、懸濁剤などを添加することができる。

【0062】

本発明を使用する際には、(a)成分の重合体を、溶媒中に一剤として溶解または分散させても、任意成分との組み合わせによる、任意の剤数にしても構わない。また、任意成分を組み合わせることにより、水などの溶媒に対して、直ちに溶解する、あるいは徐放性を付与した、一剤以上の粉末や錠剤の形状で用いても構わない。さらに、(a)成分あるいは任意成分のいずれかが液状で他方が粉末などの固体状で用いることもできる。

【0063】

本発明の硬質表面用防汚洗浄剤は、(a)成分及び任意成分を含有し残部が水の液体防汚洗浄剤であることが好ましく、オートクリーナーとして用いる場合は、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸ジエステル、脂肪酸、又は塩等の凝固剤を用いて固体状もしくはゲル状としてもよい。水の含有量は液体防汚洗浄剤又はゲル状防汚洗浄剤の場合は好ましくは10～99.99質量%、より好ましくは20～98質量%である。固体状防汚洗浄剤の場合は好ましくは30質量%以下、より好ましくは20質量%以下である。

【0064】

本発明の硬質表面用防汚洗浄剤の使用時の形態は、特に問わないが、①トリガーやエアゾール等のスプレーヤーを用いて直接対象物にスプレーする方法、②吸水性の可撓性材料に防汚洗浄剤を染み込ませ対象物を擦る方法、及び③防汚洗浄剤を溶解させた溶液に対象物を浸漬させる方法が好適である。

【0065】

①の方法では、トリガー式スプレーが好ましく、特に実開平4-37554号公報の第1図に示されているような液垂れや噴霧の均一性に優れる蓄圧式トリガーを用いることが良好であり、対象物100～800cm²に対して、好ましくは0.2～10gの割合でスプレーすることが好ましい。また、スプレー性の点から溶液の粘度は1～200mPa・s、好ましくは2～100mPa・sが良好である。

【0066】

②の方法では、吸水性の可撓性材料として布、不織布、スポンジ等を使用することができ、特にスポンジを使用することが汚れ除去効果の点で好ましい。

【0067】

③の方法では、濃縮液体防汚洗浄剤または固体状防汚洗浄剤を希釈した溶液を調製し、対象物を浸漬させることが好ましい。ここで、浸漬とは対象物が完全に浸される状態であり静置してもよく適度に攪拌を加えてもよい。浸漬時間としては0.5～300分、好ましくは2～150分が好適である。

【0068】

【実施例】

実施例1<防錆性評価>

重合体A（ジアリルジメチルアンモニウムクロリド：マレイン酸： SO_2 =50：25：25（モル比）、重量平均分子量30,000）の20質量%溶液を、規格ピンPS-NO. 11Kに50ml入れ、鉄片（縦50mm×横25mm×厚さ3mm）の半分を浸し、キャップをして40℃で1ヶ月間放置した。その後、鉄の表面の状態を目視で判定したところ、全く錆は見られなかった。

【0069】

比較例1

重合体B〔ジアリルジメチルアンモニウムクロリド：アクリル酸=64：36（モル比）、重量平均分子量1,700,000、マーコート280（Calgon社製）〕を用いた以外は実施例1と全く同様の方法で評価したところ、鉄の表面に腐食が見られた。

【0070】

実施例2

表1に示す組成の硬表面用防汚洗浄剤を調製し、その防汚性について下記の方法で評価を行った。結果を表1に示す。

【0071】

<防汚性の評価>

（1）易洗浄性

防汚洗浄剤1mLを、面積 10cm^2 の陶器タイル表面に塗布し、5分間放置した後、水200mLを45°の角度で流速25mL/秒の割合で流し、乾燥させることを5回繰り返して行った後、陶器タイル表面にスポット状にモデル汚れ（オレイン酸と菜種油を質量比で1：1で混合したもの）を0.5g滴下する。モデル汚れ（オレイン酸と菜種油を質量比で1：1で混合したもの）を滴下した陶器タイルを、モデル汚れ（オレイン酸と菜種油を質量比で1：1で混合したもの）が流れないように、水槽の底に静置し、陶器タイルに直接水がかからないよう、静かに水槽中に水を満たしていく。その際のモデル汚れ（オレイン酸と菜種油

を質量比で1:1で混合したもの)が陶器タイル表面から除去される面積の割合を判定し、次の5段階で評価した。なお、汚れ落ちの%はモデル汚染板10枚の平均値を採用した。

5:汚れ落ちが80%以上である。

4:汚れ落ちが60%以上80%未満である。

3:汚れ落ちが40%以上60%未満である。

2:汚れ落ちが20%以上40%未満である。

1:汚れ落ちが20%未満である。

【0072】

(2) 汚れ付着防止性

市販の便器(C730B、東陶機器(株)製)を用い、汚れの付きにくさの評価を行った。即ち防汚洗浄剤で便器を洗浄し、1週間放置した際の汚れの付きにくさを、以下の基準を基に肉眼で測定した。

(評価基準)

◎:汚れが付いていない。

○:汚れが僅かに付いている。

△:汚れが少し付いている。

×:汚れがかなり付いている。

【0073】

【表1】

	本発明品										比較品		
	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7	2-8	2-9	2-10	2-1	2-2	2-3
重合体A	0.5	—	—	—	0.05	0.2	1.0	—	—	—	—	—	—
重合体B	—	0.5	0.5	0.5	—	—	—	—	0.5	—	—	—	—
重合体C	—	—	—	—	—	—	—	0.5	—	0.5	—	—	—
重合体D	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.5	—
重合体E	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.5
界面活性剤A	—	0.02	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
界面活性剤B	—	—	0.02	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
界面活性剤C	—	—	—	0.02	0.1	0.1	0.1	—	—	—	—	—	—
界面活性剤D	—	—	—	—	—	—	—	0.5	—	—	—	—	—
界面活性剤E	—	—	—	—	—	—	—	0.5	—	2.0	—	—	—
界面活性剤F	—	—	—	—	—	—	—	—	5.0	—	—	—	—
界面活性剤G	—	—	3.0	—	—	—	—	3.0	—	3.0	—	—	—
エタノール	—	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	—	—	—
EDTA-4Na	—	—	—	—	—	—	—	5.0	—	2.0	—	—	—
クエン酸	—	—	—	—	—	—	—	—	5.0	3.0	—	—	—
水	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部
合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
pH(20℃)	6	8	8	8	7	7	7	6	5	6	7	7	7
易洗浄性	4.4	4.2	4.0	4.4	4.0	4.6	4.8	4.8	4.4	4.6	1.0	3.6	3.2
汚れ付着防止性	○	○	○	◎	○	◎	◎	◎	○	○	×	○	△

配合成分(重量%)

【0074】

表1中の成分は次の通りである。

- ・重合体A：塩化ジアリルジメチルアンモニウムとマレイン酸とSO₂(モル比50/25/25)の共重合体、重量平均分子量3万。前記実施例1と同一の重合

体。

・重合体B：塩化ジアリルジメチルアンモニウムと SO_2 （モル比50/50）の共重合体、重量平均分子量3万。

・重合体C：塩化ジアリルジメチルアンモニウムとマレイン酸と SO_2 （モル比70/25/5）の共重合体、重量平均分子量2万。

・重合体D：塩化ジアリルジメチルアンモニウムとアクリル酸（モル比64/36）の共重合体、重量平均分子量170万、マーコート280（Calgon社製）。前記比較例1と同一の重合体。

・重合体E：塩化ジアリルジメチルアンモニウムの重合体、重量平均分子量50万、マーコート100（Calgon社製）。

・界面活性剤A：塩化ベンゼトニウム

・界面活性剤B：塩化ジデシルジメチルアンモニウム

・界面活性剤C：塩化ココアルキルジメチルベンザルコニウム

・界面活性剤D：塩化オクチルジメチルベンザルコニウム

・界面活性剤E：アルキルグルコシド（直鎖アルキル基の炭素数が12と14の混合物、糖平均縮合度1.2〔縮合度1と2の混合物〕）

・界面活性剤F：ドデシルジメチルアミンオキシド

・界面活性剤G：N-ラウロイルアミノプロピル-N，N-ジメチル-N-カルボキシメチルアンモニウムベタイン

・EDTA-4Na：エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム塩

・pH調整剤：塩酸及び／又は水酸化ナトリウム（何れも水溶液で用いる）。

【0075】

実施例3

表2に示す組成の液が流れるように、トイレのタンク内に表2の成分の濃縮液を投入し、洋式便器を使用している家庭でトイレを通常通り使用した。1週間後汚れの付着状態を下記の基準で肉眼観察した。結果を表2に示す。なお、表2中の成分は表1と同じものである。

（評価基準）

◎：汚れが付いていない。

○：汚れが僅かに付いている。

△：汚れが少し付いている。

×：汚れがかなり付いている。

【0076】

【表2】

	本発明品								比較品	
	3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6	3-7	3-8	3-1	3-2
流出液中 の濃度 (ppm)	重合体A	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	重合体B	—	—	—	0.2	—	—	—	—	—
	重合体C	—	—	—	—	0.5	1.0	5.0	—	—
	重合体D	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	重合体E	—	—	—	—	—	—	—	—	1.0
	界面活性剤A	—	1.0	—	—	—	—	—	—	—
	界面活性剤B	—	—	—	—	1.0	—	—	—	—
汚れの付着状況	界面活性剤C	—	—	1.0	0.5	—	0.5	1.0	3.0	—
	界面活性剤E	—	—	5.0	—	—	—	5.0	10	—
	エチレングリコール	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
		○	◎	◎	○	◎	◎	◎	×	△

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 防汚効果に優れ、しかも金属材料の腐食性にも問題のない硬表面用防汚洗浄剤を提供する。

【解決手段】 分子中に、アミノ基及び4級アンモニウム基から選ばれる基を1種以上有するモノマー単位Aと、 $-SO_2-$ で表されるモノマー単位Bとを、特定比率で有する重合体を含む硬表面用防汚洗浄剤。

【選択図】 なし

特2002-046122

出願人履歴情報

識別番号 [000000918]

1. 変更年月日 1990年 8月24日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
氏 名 花王株式会社